

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-090672

(43)Date of publication of application : 04.04.1997

(51)Int.Cl.

G03G 9/087  
G03G 15/20

(21)Application number : 07-241804

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 20.09.1995

(72)Inventor : HORIKOSHI YUZO  
OGINO TAKESHI

## (54) TONER FOR FLASH FIXATION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure superior flash fixability and void resistance, to attain pulverization to the objective particle diameter of a toner with a small energy while suppressing the formation of over-pulverized fine particles and to obtain a toner at a low production cost.

SOLUTION: This toner contains straight chain polyester resin (a) and crosslinked polyester resin (b), the content of the resin (a) is 20-70wt.% of the total amt. of the resins (a), (b) and the resin (a) is a polyester resin obtd. using an alcohol contg. hydrogenated bisphenol A type diol by 5-50mol% of the total amt. of the alcohol.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-90672

(43) 公開日 平成9年(1997)4月4日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087			G 0 3 G 9/08	3 3 1
15/20	1 0 8		15/20	1 0 8

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平7-241804	(71) 出願人	000005223 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番 1号
(22) 出願日	平成7年(1995)9月20日	(72) 発明者	堀越 裕三 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(72) 発明者	荻野 健 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外2名)

(54) 【発明の名称】 フラッシュ定着用トナー

## (57) 【要約】

【課題】 フラッシュ定着性および耐ボイド性に優れ、目的のトナー粒径への粉碎エネルギーが小さく、粉碎に際して過粉碎微粒子の生成が少なく、従って製造コストの低いトナーを提供する。

【解決手段】 アルコール成分として、このアルコール成分全量に対して5～50モル%の水素添加ビスフェノールA型ジオールを含むアルコールを用いて得られたポリエステル樹脂を主成分とするフラッシュ定着用トナーおよび直鎖ポリエステル樹脂(a)と架橋ポリエステル樹脂(b)を含有し、樹脂(a)の含有量が樹脂(a)と樹脂(b)の合計量に対して20～70重量%の範囲にあり、樹脂(a)がアルコール成分として、このアルコール成分全量に対して5～50モル%の水素添加ビスフェノールA型ジオールを含むアルコールを用いて得られたポリエステル樹脂であるフラッシュ定着用トナー。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルコール成分として、このアルコール成分全量に対して5～50モル%の水素添加ビスフェノールA型ジオールを含むアルコールを用いて得られたポリエステル樹脂を主成分とするフラッシュ定着用トナー。

【請求項2】 前記ポリエステル樹脂が架橋されている、請求項1記載のフラッシュ定着用トナー。

【請求項3】 前記ポリエステル樹脂が3000～10000のピーク分子量(Mp)および10000～100000の重量平均分子量(Mw)を有する、請求項1記載のフラッシュ定着用トナー。

【請求項4】 直鎖ポリエステル樹脂(a)と架橋ポリエステル樹脂(b)を含有し、樹脂(a)の含有量が樹脂(a)と樹脂(b)の合計量に対して20～70重量%の範囲にあり、樹脂(a)がアルコール成分として、このアルコール成分全量に対して5～50モル%の水素添加ビスフェノールA型ジオールを含むアルコールを用いて得られたポリエステル樹脂であることを特徴とするフラッシュ定着用トナー。

【請求項5】 樹脂(a)が8000以上のピーク分子量を有し、樹脂(b)が10000以下のピーク分子量を有しており、かつ、樹脂(a)のピーク分子量が樹脂(b)のピーク分子量より大きい、請求項4記載のフラッシュ定着用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フラッシュ定着用トナーに関する。本発明は、特に、フラッシュ定着装置を用いる電子写真法等において静電潜像を現像し、フラッシュ定着するのに有用なトナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電子写真法は、光導電性絶縁体(フォトコンドラムなど)に、コロナ放電などにより一様な静電荷を与え、様々な手段により光導電性絶縁体上に光像を照射することによって静電潜像を形成することを含む。この静電潜像を、トナーと呼ばれる微粉末を用い、鉄粉、マグネタイト、フェライト等の鉄または金属酸化物からなるか、またはこれらの物質に種々のコートをし、担体物質(キャリア)と混合することにより(二成分現像方法)、あるいは現像装置の壁面や現像装置内のマグネットロールなどの部材と摩擦することにより(一成分現像方法)帯電させ、トナーを電気的吸引力により潜像に付着させることによって、現像して可視化を行い、必要に応じて紙等の記録媒体上にトナー画像を転写した後、加圧、加熱、光等の照射などの手段によりこの記録媒体上にトナー画像を定着させて複写物を得るのである。

【0003】 かかる方法における光定着の代表的なものであるフラッシュ定着は、例えば、キセノンフラッシュ

2

ランプなどの放電管の閃光により、用紙上のトナー温度を上昇させ、トナーを熔融させ、用紙へ定着させるものであり、以下のような特徴を有する。

1. 非接触定着であるため、現像時の画像の解像度を劣化させない。

【0004】 2. 電源投入後の待ち時間がなく、クイックスタートが可能である。

3. システムダウンにより定着器内に記録紙が詰まっても発火しない。

4. のり付き紙、プレプリント紙、厚さの異なる紙など、記録紙の材質や厚さに関係なく定着可能である等の特徴を持ち、高速で大量の印刷に用いられる。トナーには、従来より、天然または合成高分子物質よりなるバインダ樹脂の他に、カーボンブラックまたは染料等の着色および帯電制御の役割を担う物質、さらにはワックス類等が単独であるいは複数組み合わせ用いられ、これらをバインダ樹脂中に分散させたものを5～20 $\mu$ m程度に微粉碎した粒子としてトナーが形成される。

【0005】 近年、印刷物の解像度の向上のため、トナー粒子の小粒径化が進み、平均粒径5～8 $\mu$ m程度のものが用いられるようになってきた。トナーの小粒径化は、用紙上に形成される粉像のトナー密度の向上につながる。これは、閃光を受けたトナー表面の熱の用紙方向への伝導に有利になる。また、薄層粉像で画像の黒度を高くでき、上記熱伝導の距離を短くできるので、低エネルギーのフラッシュ光で画像定着を行うことができる。

【0006】 しかし、小粒径トナーには、製造時の、特に粉碎過程での消費エネルギーが大きくなるという問題がある。また、使用するバインダ樹脂によっては、過粉碎微粒子が増加し、収率の低下を招くなどの理由により、製造コストが増加するという問題もある。また、フラッシュ定着において重要なのは、トナーが熔融して記録紙にしっかりと密着することである。従って、与える光エネルギーが不足するとトナーは十分に溶けることができず、満足した定着性が得られない。一方、光エネルギーが強すぎると、トナーの粘性は急激に低下する。このときトナーに働く表面張力が粘性に打ち勝つと印字部のトナーが凝集し、移動するため、定着画像にボイドと呼ばれる白抜け現象が起こり、画像濃度の低下を引き起こす。従って、フラッシュ定着用のトナーとしては、トナー熔融時の粘性の高いバインダ樹脂を用いるか、またはトナー熔融時の表面張力の低いバインダを用いることが求められている。

【0007】 また、フラッシュ定着用トナーの重要な特性の1つとして、トナーを構成するバインダ樹脂は紙等への定着過程においてすばやく熔融し、冷えて固まった後においては良好な定着性を示す必要がある。このようなトナー特性を得るために、熔融粘度の低い低分子量の、一般にオリゴマと称される低重合高分子(例えば、数平均分子量Mnが1500未満であり、重量平均分子

量Mwが10000以下のもの)が広く用いられている。しかし、これらのオリゴマは、分子量が小さいためガラス転移点が低く、例えば、①トナーの貯蔵安定性が低い、②現像機内でブロッキングを起こし易い、③現像機内で融着し易く、また融着物(粗大トナーなど)を発生し易い、④装置の稼働環境(温度、湿度)の変化によりトナーの特性が変化し易いなどの問題がある。かかる問題が生じる理由は、バインダの融点を低くするために分子量を小さくすると、ガラス転移点も低くなってしまいうためである。

【0008】このため、良好なフラッシュ定着性を示し、かつ、前述のような問題点を解決する手段としては、トナーに用いるバインダの融点とガラス転移点を最適化する必要があり、低融点であり、かつ、高いガラス転移点を有するバインダ樹脂を用いたトナーを開発する必要がある。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、フラッシュ定着性および耐ボイド性に優れ、目的のトナー粒径への粉碎エネルギーが小さく、粉碎に際して過粉碎微粒子の生成が少なく、従って製造コストの低いトナーを提供することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するため、アルコール成分として、このアルコール成分全量に対して5〜50モル%の水素添加ビスフェノールA型ジオールを含むアルコールを用いて得られたポリエステル樹脂を主成分とするフラッシュ定着用トナーを提供する。

【0011】本発明のフラッシュ定着用トナーにおいて、前記ポリエステル樹脂は架橋されているのが好ましい。また、このポリエステル樹脂は3000〜10000のピーク分子量(Mp)および10000〜100000の重量平均分子量(Mw)を有するのが好ましい。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、フラッシュ定着性および耐ボイド性に優れ、目的のトナー粒径への粉碎エネルギーが小さく、粉碎に際して過粉碎微粒子の生成が少ない組成のトナーを供給することを目的とするが、ポリエステルによく使用されるビスフェノールA型ジオールをアルコール成分とした樹脂を用いたトナーでは、平均粒径7 $\mu$ m程度の粒子を製造しようとする、粉碎の際に大量のエネルギーを必要とし、微粉含有量が多くなるという不都合が生じる。また、粉碎工程に要する時間も長くなる。

【0013】このような樹脂が粉碎しにくい理由としては次のことが考えられる。粉碎に対して大きな抵抗性を示すゴムは、分子鎖上に短い間隔で二重結合を持つことが多い。ビスフェノールA型ジオールを用いた樹脂では、分子鎖上に二重結合を持つベンゼン環が存在し、こ

れが衝撃に対するクッションの役目を果たすため、粉碎に対して抵抗を示す原因になっている。従って、このベンゼン環から二重結合を取り去ることにより、衝撃に対するクッションをなくすことができると考えられる。

【0014】本発明者らは、ビスフェノールA型ジオールのベンゼン環をシクロヘキサン環にした物質すなわち水添樹脂ビスフェノールA型ジオールを用いた樹脂によってトナーを製造することにより、粉碎が容易になることを見出した。フラッシュ定着方式では、トナーに閃光を吸収させ、発生する熱によって熔融させ、定着させる。この際、トナーが用紙に十分密着する、すなわち、熔融して用紙に浸透する温度にできる閃光エネルギーを与えなくてはならない。しかし、熔融に伴ってトナーの粘度低下も起こるため、熔融時の粘度が低いトナーでは表面張力が粘度に勝る。このような場合、トナーは凝集し、印字部にボイドと呼ばれる白抜けを生じて、画像濃度を低下させる。本発明者らは、架橋構造を導入した上記樹脂を用いることにより、ボイドが発生せず、粉碎が容易なトナーを製造できることを見出した。

【0015】また、本発明者らは、フラッシュ定着用トナーとして実用的な特性、例えば、保存安全性、良好な定着性などを実現するための諸物性、例えば、ガラス転移点(Tg)等を得るため、分子量分布の制御および最適値の決定を行い、好ましいフラッシュ定着用トナーを実現するに至ったものである。本発明に有用なポリエステル樹脂の他の構成成分としては、ポリエステル樹脂を構成するために一般に用いられているモノマを用いることができる。例えば、アルコール成分としては、ポリオキシエチレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(4, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(4, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビスフェノールA等の芳香族ジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 5-ペンタンジオール、オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-プロパンジオール、ポリエチレングリコール等の脂肪族ジオール、並びにトリエチレングリコール、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールプロパン等の三価以上の多価アルコールを用いることができる。また、

酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸やこれらのジカルボン酸の酸無水物、低級エステルおよびその等価物、例えば、無水フタル酸、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジメチル等、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、イタコン酸等の脂肪族ジカルボン酸やこれらのジカルボン酸の酸無水物、低級エステルおよびその等価物、例えば、無水マレイン酸、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル等、並びに1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸等の三価以上の多価カルボン酸やこれらの多価カルボン酸の酸無水物、低級エステルおよびその等価物等を用いることができる。

【0016】本発明は、また、直鎖ポリエステル樹脂(a)と架橋ポリエステル樹脂(b)を含有し、樹脂(a)の含有量が樹脂(a)と樹脂(b)の合計量に対して20~70重量%の範囲にあり、樹脂(a)がアルコール成分として、このアルコール成分全量に対して5~50モル%の水素添加ビスフェノールA型ジオールを含むアルコールを用いて得られたポリエステル樹脂であることを特徴とするフラッシュ定着用トナーを提供する。

【0017】本発明に係るこのフラッシュ定着用トナーにおいて、樹脂(a)は8000以上のピーク分子量を有し、樹脂(b)は10000以下のピーク分子量を有し、かつ、樹脂(a)のピーク分子量が樹脂(b)のピーク分子量より大きいのが好ましい。本発明に係るこのトナーは、以下のような特徴を有し、フラッシュ定着用トナーとして優れている。

【0018】すなわち、第一に、上記トナーは、高Tgの(a)成分を含有するため、ガラス転移点が高く(Tg55~65℃)、保存安定性に優れる。上記トナーのTgは、バインダ樹脂(a)と(b)のTgおよび

(a)と(b)のブレンド比率により変化するが、発明者らの実験によると、(a)のTgが65~75℃、

(b)のTgが50~60℃であれば好ましいことが見出された。上記の如き(a)のTgを得るためには

(a)のピーク分子量を8000以上とすればよく、また(a)としてMwが20000以下で、分布幅が非常に狭い直鎖ポリエステルを用いるのが好ましい。一方、上記(b)のTgを得るためには(b)のピーク分子量を3000~10000とすればよく、また後述のフラッシュ定着性と耐ボイド性とがバランスされた性能を得るため、Mwが10000以下の架橋ポリエステルを用いるのが好ましい。

【0019】第二に、上記トナーは、フラッシュ定着性と耐ボイド性に優れる(b)成分を含有するため、光学画像濃度(OD)の高い定着画像を与える。フラッシュ

定着性と耐ボイド性は、バインダ樹脂(b)の分子量分布により変化する。一般には、(b)のMwが10000を越えると定着性が低下し、(b)のMwが10000を下回ると耐ボイド性が低下する傾向にある。このとき、(a)の高Tgの性能と(b)のハイレベルな定着画像の性能を両立させるためには、直鎖ポリエステルのピーク分子量が架橋ポリエステルのピーク分子量より大きくすることが必要である。バインダ樹脂のブレンドにより高いTgのトナーを得る方法は、バインダ樹脂のピーク分子量をコントロールする方法に比べて、耐ボイド性およびフラッシュ定着性に与える影響が小さく、より高レベルの耐ボイド性、フラッシュ定着性および貯蔵安定性を確保することができる。上記ブレンドを模式的に図解すると図1のような関係になる。(a)と(b)のブレンド比率は、(a)のTgと(b)の耐ボイド性から決めるべきパラメータであるが、(a)の含有量が概ね20重量%以上であり、(b)の含有量が概ね30重量%以上であるのがよい。

【0020】第三に、上記トナーは、粉碎性に優れる(b)成分を含有する。そのため、低エネルギーで微粉砕され、容易に小粒径トナーが得られる。樹脂(b)の粉碎効率は、原料モノマの組成に依存し、水素添加ビスフェノールA型ジオールを、5~50モル%の範囲内で含有するのがよい。水素添加ビスフェノールA型ジオールの含有量が5モル%を下回ると粉碎効率が低下し、50モル%を越えると粉碎性が高すぎ、微粉トナーが高湿度となり、現像性が低下するため好ましくない。

【0021】本発明に係る上記トナーのバインダ樹脂(a)および(b)を構成する他のモノマとしては、ポリエステル樹脂を構成するために一般に用いられているモノマがあり、それらの具体例は前述した如きものである。上記のポリエステル樹脂には、バインダ樹脂として従来からトナー用に用いられている樹脂、例えば、他のポリエステル樹脂や、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂等を配合してもよい。この場合、配合される樹脂の量は、バインダ樹脂の総量の50重量%未満であるのがよい。50重量%以上であると、得られるトナーのフラッシュ定着性、耐ボイド性、保存安定性、低コスト性等が損なわれることとなる。

【0022】本発明に用いるバインダ樹脂は、従来公知の方法で製造できる。すなわち、酸または酸の低級アルキルエステルとアルコールを必要に応じてスズ、チタンまたはニッケル系有機物を触媒として添加し、150~300℃の環境下で縮合反応させることにより製造できる。また、本発明に係るトナーは、従来公知の方法で製造できる。すなわち、バインダ樹脂、着色剤および要すればカーボン、帯電制御剤などを、例えば、加圧ニーダ、ロールミル、エクストルーダなどにより熔融混練して均一に分散させ、例えば、ジェットミルなどにより微粉砕し、分級機、例えば、風力分級機などにより分級し

て、所望のトナーを得ることができる。さらに必要であれば、製造したトナーに、例えば、シリカ粉、フッ素樹脂粉、酸化チタン微粉等を外添剤として添加することもできる。

【0023】以上に述べたフラッシュ定着用トナーは、光閃光型定着装置を備えた電子写真装置の現像剤として用いると、優れたフラッシュ定着性、優れた低臭気性、優れた耐ボイド性および優れた安定性を示す。なお、本発明に関して記載されている諸物性値は、以下の手法により測定された値である。

#### 【0024】ガラス転移点(T<sub>g</sub>)

ガラス転移点T<sub>g</sub>は、示差走査熱量計(DSC-20: セイコー電子)を用いて測定し、昇温速度5℃/分の昇温吸熱曲線から求めたものである。また、測定の前処理として、サンプル10mgを金属ホルダに入れ、170℃のホットプレート上に5分間放置し、急冷しないで室温まで自然冷却した。測定温度範囲を30~100℃とした。

#### 【0025】分子量分布

分子量分布は、ゲルパーミッシュンクロマトグラフィー(GPC)にカラム(東ソー、GMH×3本)を装着した装置を用い、試料をテトラヒドロフラン(THF)に0.2重量%の濃度で溶解し、温度20℃において、1ml/minの流速で測定して求めたものである。なお、試料の分子量分布の測定に際しては、試料の有する分子量が数種類の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される測定条件を選択した。

#### 【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

#### 実施例1

バインダ樹脂として、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンをアルコール成分中5モル%含有する架橋型ポリエステル樹脂(日本カーバイド(株)製、Mp=3100、Mw=10200)90重量部、着色剤としてカーボンブラック(ブラックパールZL、キャボット社製)7重量部および帯電制御剤としてニグロシン染料(オイルブラックBY、オリエント化学(株)製)3重量部を加え、加圧ニーダにより130℃で30分間熔融混練し、トナー塊を得た。冷却したトナー塊をロータリー粉砕機により粒径約2mmの粗トナーとした。次いで、粗トナーをジェットミル(PJM粉砕機、日本ニューマチック工業(株)製)を用いて微粉砕を行い、粉砕物1を得た。粉砕性を評価するために、粉砕物の粒径分布をコールターカウンター(コールター社製)で測定した。指標として、平均粒径14μm以下および5μm以下の過粉砕微粒子の比率(微粉含有量)が3容量%以下のものを粉砕性良好とした。測定の

結果、この粉砕物の平均粒径は12.3μm、微粉含有量は0.7容量%であり、良好な粉砕性を示す。

【0027】粉砕物を風力分級機(アルビネ社製)により分級し、粒径5~20μmの正帯電トナー1を得た。このトナー5重量部とマグネタイトキャリア(関東電化工業(株)製)95重量部を混合して現像剤を調製し、F-6700Dレーザプリンタ改造機(富士通(株)製)を用いて印刷試験を行った。テープ剥離試験は、ベタ画像部に粘着テープ(スコッチメンディングテープ、住友3M(株)製)を軽く貼り、直径100mm、厚さ20mmの鉄製円柱ブロックを円周方向に一定速度でテープ上を記録媒体に密着させた状態でころがし、その後テープを記録媒体から引き剥がすことにより行った。定着性の指標として、テープ剥離前後の光学画像濃度(OD)の比率(定着率)の大きさから定着性の良否を判断し、定着率が80%以上のものを定着性良好とした。光学画像濃度はPCMメータ(マクベス社製)を用いて測定した。得られたトナーの定着率は100%であり、良好であった。

【0028】また、定着画像におけるボイドの発生状況は、フラッシュ定着画像のベタ部を顕微鏡で写真撮影し、その写真を画像処理し、黒部(トナーで覆われている部分)と白部(トナーで覆われていない部分)の面積比率(隠蔽率)を求めて評価した。また、定着画像の良否は、ODが1.2以上を良好とした。測定の結果、トナーの隠蔽率は92%、ODは1.22であり、ともに良好であった。

【0029】さらに、トナーの保存(熱)安定性に関しては、トナー20gをポリビンに詰め、55℃、30%RHの環境中に12時間暴露し、取り出したトナーから200メッシュ(75μm)以下のトナーを除去し、残ったトナーの重量比(ブロッキング率)から評価し、10重量%以下の場合を良好とした。ブロッキング率は5重量%であり、良好であった。トナーT<sub>g</sub>は52.0℃であった。

#### 【0030】実施例2

バインダ樹脂として2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンをアルコール成分中10モル%含有する架橋ポリエステル樹脂(日本カーバイド(株)製、Mp=5500、Mw=28000)を用いたこと以外は実施例1と同様にして粉砕物2およびトナー2を試作し、評価した。粉砕物2の平均粒径は9.9μm、微粉含有量は1.2容量%であり、良好な粉砕性を示す。また、トナー2の定着率は99%、ODは1.28、ブロッキング率は3重量%であり、良好であった。トナーT<sub>g</sub>は55.3℃であった。

#### 【0031】実施例3

バインダ樹脂として2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンをアルコール成分中20モル%含有する架橋ポリエステル樹脂(日本カーバイド(株)

製、 $M_p=6200$ 、 $M_w=34000$ )を用いたこと以外は実施例1と同様にして粉砕物3およびトナー3を試作し、評価した。粉砕物3の平均粒径は $9.1\mu m$ 、微粉含有量は1.5容量%であり、良好な粉砕性を示す。また、トナー3の定着率は98%、ODは1.30、ブロッキング率は0重量%であり、良好であった。トナーTgは $57.6^\circ C$ であった。

#### 【0032】実施例4

バインダ樹脂として2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンをアルコール成分中40モル%含有する架橋ポリエステル樹脂(日本カーバイド(株)製、 $M_p=9000$ 、 $M_w=86000$ )を用いたこと以外は実施例1と同様にして粉砕物4およびトナー4を試作し、評価した。粉砕物4の平均粒径は $8.2\mu m$ 、微粉含有量は2.2容量%であり、良好な粉砕性を示す。また、トナー4の定着率は95%、ODは1.32、ブロッキング率は0重量%であり、良好であった。トナーTgは $64.3^\circ C$ であった。

#### 【0033】実施例5

バインダ樹脂として2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンをアルコール成分中50モル%含有する架橋ポリエステル樹脂(日本カーバイド(株)製、 $M_p=10100$ 、 $M_w=110000$ )を用いたこと以外は実施例1と同様にして粉砕物5およびトナー5を試作し、評価した。粉砕物5の平均粒径は $7.5\mu m$ 、微粉含有量は2.8容量%であり、良好な粉砕性を示す。また、トナー5の定着率は91%、ODは1.33、ブロッキング率は0重量%であり、良好であった。トナーTgは $65.2^\circ C$ であった。

#### 【0034】実施例6

バインダ樹脂として2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンをアルコール成分中5モル%含有する架橋ポリエステル樹脂(日本カーバイド(株)製、 $M_p=3500$ 、 $M_w=22000$ )を用いたこと以外は実施例1と同様にして粉砕物6およびトナー6を試作し、評価した。測定の結果、粉砕物6の平均粒径は $13.1\mu m$ 、微粉含有量は0.2容量%であり、良好な粉砕性を示す。また、トナー6の定着率は98%、ODは1.25、ブロッキング率は7重量%であり、良好であった。トナーTgは $53.1^\circ C$ であった。

#### 【0035】実施例7

バインダ樹脂として2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンをアルコール成分中50モル%含有する架橋ポリエステル樹脂(日本カーバイド(株)製、 $M_p=7800$ 、 $M_w=98000$ )を用いたこと以外は実施例1と同様にして粉砕物7およびトナー7を試作し、評価した。測定の結果、粉砕物7の平均粒径は $8.4\mu m$ 、微粉含有量は2.4容量%であり、良好な粉砕性を示す。また、トナー7の定着率は93%、ODは1.30、ブロッキング率は0重量%であり、良好で

あった。トナーTgは $62.6^\circ C$ であった。

#### 【0036】比較例1

バインダ樹脂として2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンをアルコール成分中3モル%含有する架橋ポリエステル樹脂(日本カーバイド(株)製、 $M_p=2200$ 、 $M_w=9200$ )を用いたこと以外は実施例1と同様にして粉砕物AおよびトナーAを試作し、評価した。測定の結果、粉砕物Aの平均粒径は $14.8\mu m$ 、微粉含有量は0.1容量%であり、粉砕性が不良であった。また、トナーAの定着率は100%、ODは1.12であり、ボイドによるOD低下が見られる(被覆率73%)。また、ブロッキング率も18重量%と不良であった。トナーTgは $47.0^\circ C$ であった。

#### 【0037】比較例2

バインダ樹脂として2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンをアルコール成分中60モル%含有する架橋ポリエステル樹脂(日本カーバイド(株)製、 $M_p=12000$ 、 $M_w=140000$ )を用いたこと以外は実施例1と同様にして粉砕物BおよびトナーBを試作し、評価した。測定の結果、粉砕物Bの平均粒径は $6.9\mu m$ 、微粉含有量は4.8容量%であり、過粉砕微粒子が多く発生した。また、トナーBの定着率は72%、ODは1.32であり、定着率が不良であった。ブロッキング率は0重量%であり、トナーTgは $69.0^\circ C$ であった。

【0038】上記実施例および比較例のデータを表1および図2~4に示す。アルコール成分中の水素添加ビスフェノールA型ジオールの含有量の増加に伴い、粉砕品の平均粒径が小さくなり、粉砕性が上がっていることがわかる。しかし、粉砕性が上がるに伴って、過粉砕による微粉含有量も増加する(図2)。従って、微粉の生成を3容量%以下に抑えるためには、水添樹脂の添加量を50モル%以下にする必要があり、十分な粉砕性を確保するためには水添樹脂の添加量を5モル%以上にする必要がある。

【0039】また、保存(熟)安定性はトナーTgと密接な係わりを持ち、Tgが概ね $50^\circ C$ 以上であれば、実用上ブロッキングを起こさずに済む。Tgはピーク分子量の上昇に伴い、上昇するが、あまりTgを上げすぎると定着率の低下が起こってくる(図3)。以上の要請から、ピーク分子量の範囲は $3000\sim10000$ であるのが望ましい。

【0040】さらに、フラッシュ定着におけるボイドは溶融時の粘性が低いものに発生することが知られており、架橋樹脂においては重量平均分子量を高くすることによって粘性の低下を防ぐことができる。図4に示したように、重量平均分子量が小さくなるとボイドによるOD低下が顕著に現れるが、大きくしすぎると定着率の低下を引き起こす。以上から、重量平均分子量は $1000$ から $100000$ の範囲にあるのが望ましい。

【0041】

【表1】

表1 実施例の物性および評価結果

樹脂					トナー					
番号	Mp	Mw	アルコール中水添樹脂比率(%)	末端の繰り返し単位	平均粒径(μm)	微粉含有量(%)	定着率(%)	OD	ブロッキング率(%)	Tg(℃)
1	3100	10200	5	オキシエチレン鎖	12.3	0.7	100	1.22	5	52.0
2	5500	28000	10	オキシエチレン鎖	9.9	1.2	99	1.28	3	55.3
3	6200	34000	20	オキシエチレン鎖	9.1	1.5	98	1.30	0	57.6
4	9000	86000	40	オキシエチレン鎖	8.2	2.2	95	1.32	0	64.3
5	10100	110000	50	オキシエチレン鎖	7.5	2.8	91	1.33	0	65.2
6	3500	22000	5	オキシプロピレン鎖	13.1	0.2	98	1.25	7	53.1
7	7800	98000	50	オキシプロピレン鎖	8.4	2.4	93	1.30	0	62.6
A	2200	92000	3	オキシエチレン鎖	14.8	0.1	100	1.12	18	47.0
B	12000	140000	60	オキシエチレン鎖	6.9	4.8	72	1.32	0	69.0

【0042】さらに、下記の実施例および比較例においては、次の如きポリエステル樹脂を用いた。すなわち、ジオールとして2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、ポリオキシエチレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、エチレングリコールおよび1, 2-プロピレングリコールを用い、酸としてジメチルテレフタル酸、テレフタル酸およびコハク酸を用い、これらを適宜組み合わせて、水素添加したビスフェノール型ジオール含有量の異なる直鎖ポリエステル樹脂(a)-1~5を作成した。得られた直鎖ポリエステルの物性値は表2の通りであった。

\* 【0043】また、ジオールとしてポリオキシエチレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、エチレングリコールおよび1, 2-プロピレングリコールを用い、酸としてジメチルテレフタル酸、テレフタル酸およびコハク酸を用い、また3官能カルボン酸としてトリメリット酸無水物を用い、これらを適宜組み合わせ、架橋ポリエステル樹脂(b)-1~4を作成した。得られた架橋ポリエステルの物性値は表3の通りである。

【0044】

【表2】

表2 直鎖ポリエステル樹脂の物性値

	(a)-1	(a)-2	(a)-3	(a)-4	(a)-5
水添ビスフェノールA型ジオール	0	10	20	50	60
分子重分布					
Mp	11000	8000	12000	12000	7000
Mw	15000	13000	16000	17000	14000

【0045】

40 【表3】

表3 架橋ポリエステル樹脂の物性値

	(b)-1	(b)-2	(b)-3	(b)-4
分子重分布				
Mp	2800	4500	5000	12000
Mw	18000	28000	90000	152000

【0046】実施例8

ポリエステル樹脂(a)-4と(b)-2を用い、以下の方法によりトナーの作成および評価を行った。バインダ樹脂(a)-4を50重量部、バインダ樹脂(b)-

2を50重量部、着色剤としてカーボンブラック(ブラックパールZL、キャボット社製)7重量部および帯電制御剤としてニグロシン染料(オイルブラックBY、オリエント(株)化学(株))3重量部を加え、加圧ニー



ダにより130℃で30分間熔融混練し、トナー塊を得た。冷却したトナー塊をローブレックス粉碎機により粒径約2mmの粗トナーとした。次いで、粗トナーをジェットミル(PJM粉碎機、日本ニューマチック工業(株)製)を用いて微粉碎を行い、粉碎物を風力分級機(アルピネ社製)により分級し、正帯電トナー8を得た。得られたトナーの粒径分布をコールタカウンタTA-11により測定したところ、中心粒径(体積粒径)は7.2 $\mu$ m、5 $\mu$ m以下の微粉含有量は2容量%であった。

【0047】トナー8を5重量部、キャリアとして不定形鉄粉TSV100/200(パウダテック(株)製)95重量部からなる現像剤を調製した。まず、トナーのフラッシュ定着性を評価するために、フラッシュ定着方式を採用しているF6700Dレーザプリンタ(富士通(株)製)を用いて5mm角のベタ画像を印字し、テープ剥離試験を行った。このときの定着器の設定条件は、容量160 $\mu$ Fのコンデンサを用い、充電電圧2000Vとし、フラッシュランプに印加するものであった。また、記録媒体上のベタ画像のトナー層厚を約15 $\mu$ mにした。テープ剥離試験は、ベタ画像部に粘着テープ(スコッチメンディングテープ、住友3M(株)製)を軽く貼り、直径100mm、厚さ20mmの鉄製円柱ブロックを円周方向に一定速度でテープ上を記録媒体に密着させた状態でころがし、しかる後にテープを記録媒体から引き剥がすことにより、行った。定着性の指標として、テープ剥離前後の光学画像濃度(OD)の比率(百分率)の大きさから定着性の良否を判断し、この比率が90%以上のものを定着性良好とした。光学画像濃度は、PCMメータ(マクベス社製)を用いて測定した。定着性は95%であり、良好であった。

【0048】また、定着画像におけるボイドの発生状況を、フラッシュ定着画像のベタ部を顕微鏡で写真撮影し、その写真を画像処理し、黒部(トナーで覆われている部分)と白部(トナーで覆われていない部分)の面積比率を求めて評価した。測定の結果、トナーの隠蔽率は95%であり、ボイドは発生せず、ODは1.34であり、良好であった。

【0049】さらに、トナーの熱安定性(保存性)を、トナー20gをポリビンに詰め、55℃、30%RHの環境中に12時間暴露し、取り出したトナーから200メッシュ(75 $\mu$ m)以下のトナーを除去し、残ったトナー重量の大きさから評価した。残ったトナー重量が10重量%以下の場合を良好とした。メッシュ上に残ったトナーは無く、良好であった。トナーTgは58℃であった。

#### 【0050】実施例9

ポリエステル樹脂(a)-2を50重量部および(b)-2を50重量部用いたこと以外は実施例8の方法と同様にしてトナーを試作し、評価した。評価の結果、トナ

一粒径は9.2 $\mu$ m、微粉含有量は0容量%、定着性は95%、ODは1.31であり、良好であった。トナーTgは56℃であり、保存性(熱安定性)についても0重量%であり、問題ないことがわかった。

#### 【0051】実施例10

ポリエステル樹脂(a)-3を50重量部および(b)-2を50重量部用いたこと以外は実施例8の方法と同様にしてトナーを試作し、評価した。評価の結果、トナー粒径は8.2 $\mu$ m、微粉含有量は2容量%、定着性は100%、ODは1.35であり、良好であった。トナーTgは60℃であり、保存性についても0重量%であり、問題ないことがわかった。

#### 【0052】実施例11

ポリエステル樹脂(a)-3を50重量部および(b)-3を50重量部用いたこと以外は実施例8の方法と同様にしてトナーを試作し、評価した。評価の結果、トナー粒径は8.5 $\mu$ m、微粉含有量は1容量%、定着性は90%、ODは1.38であり、良好であった。トナーTgは62℃であり、保存性についても0重量%であり、問題ないことがわかった。

#### 【0053】実施例12

ポリエステル樹脂(a)-3を70重量部および(b)-2を30重量部用いたこと以外は実施例8の方法と同様にしてトナーを試作し、評価した。評価の結果、トナー粒径は7.6 $\mu$ m、微粉含有量は3容量%、定着性は100%、ODは1.30であり、良好であった。トナーTgは62℃であり、保存性についても0重量%であり、問題ないことがわかった。

#### 【0054】実施例13

ポリエステル樹脂(a)-3を20重量部および(b)-2を80重量部用いたこと以外は実施例8の方法と同様にしてトナーを試作し、評価した。評価の結果、トナー粒径は10.1 $\mu$ m、微粉含有量は0容量%、定着性は100%、ODは1.34であり、良好であった。トナーTgは55℃であり、保存性についても5重量%であり、問題ないことがわかった。

#### 【0055】比較例3

ポリエステル樹脂(a)-1を50重量部および(b)-2を50重量部用いたこと以外は実施例8の方法と同様にしてトナーを試作し、評価した。評価の結果、トナー粒径は13.2 $\mu$ m、微粉含有量は0容量%であり、高解像度の定着画像が得られなかった。一方、定着性は95%、ODは1.32であり、良好であった。トナーTgは58℃、保存性は0重量%であり、問題ないことがわかった。

#### 【0056】比較例4

ポリエステル樹脂(a)-5を50重量部および(b)-2を50重量部用いたこと以外は実施例8の方法と同様にしてトナーを試作し、評価した。評価の結果、トナー粒径は6.1 $\mu$ m、微粉含有量は18容量%であり、現像

性が極端に低下した。また、定着性は100%であったが、ODは0.85であり、問題があった。一方、トナーTgは56℃、保存性は0重量%であり、問題ないことがわかった。

#### 【0057】比較例5

ポリエステル樹脂(a)-3を50重量部および(b)-1を50重量部用いたこと以外は実施例8の方法と同様にしてトナーを試作し、評価した。評価の結果、トナー粒径は8.1μm、微粉含有量は1容量%であった。定着性は100%であったが、定着画像のトナー隠蔽率は65%であり、多数のボイドが発生したため、ODは1.15であった。トナーTgは53℃であるが、保存性が15重量%であり、問題があった。

#### 【0058】比較例6

ポリエステル樹脂(a)-3を50重量部および(b)-4を50重量部用いたこと以外は実施例8の方法と同様にしてトナーを試作し、評価した。評価の結果、トナー粒径は9.3μm、微粉含有量は0容量%であった。定着性は60%であり、問題があった。ODは1.36であった。トナーTgは63℃、保存性は0重量%であり、問題なかった。

#### 【0059】比較例7

ポリエステル樹脂(a)-3のみを100重量部用いたことを除いては実施例8の方法と同様にしてトナーを試作し、評価した。評価の結果、トナー粒径は7.2μm、微粉含有量は8容量%であり、現像性が低下した。定着性は95%であり、問題はなかったが、ODは1.12であり、定着画像に多数のボイドが発生した。トナーTgは66℃、保存性は0重量%であり、問題なかった。

#### 【0060】比較例8

ポリエステル樹脂(b)-2のみを100重量部用いたこと以外は実施例8の方法と同様にしてトナーを試作

し、評価した。評価の結果、トナー粒径は10.4μm、微粉含有量は0容量%であった。定着性は100%であり、ODは1.37であり、良好な定着画像が得られた。トナーTgは52℃であるが、保存性は35%であり、問題があった。

【0061】以上の実施例および比較例の結果をまとめて表4および図5～6に示す。まず、トナーの粉碎性は直鎖ポリエステルの水素添加のビスフェノールA型ジオールの含有量に依存している(図5)。すなわち、水素添加のビスフェノールA型ジオールの含有量が5～50モル%(ジオール成分総量に対して)とすると適性な粒径分布のトナーが得られる。水素添加のビスフェノールA型ジオールの含有量が少なすぎる場合には中心粒径が大きすぎ、一方多すぎる場合には微粉含有量が大きくなり、現像性が極端に低下する。

【0062】また、トナーの粉碎性、ODと保存安定性は、直鎖ポリエステルと架橋ポリエステルの混合比率に依存している(図6)。すなわち、直鎖ポリエステルの含有量が20～70重量%の場合、適性な粒径分布のトナーが得られ、また、適性な定着性とODが得られる。直鎖ポリエステルの量が多すぎると、微粉トナーが多くなり、また耐ボイド性が低下する。一方、架橋ポリエステルの量が多すぎると保存安定性が低下する。

【0063】また、直鎖ポリエステルと架橋ポリエステルの分子量分布により、定着性、ODおよび保存安定性が変化する。直鎖ポリエステルは、保存安定性を確保するために、Mpが8000以上であるのが望ましく、架橋ポリエステルは、定着性を確保するために、Mpが10000以下で、かつ、Mwが100000以下であるのが望ましく、高いODを得るためにはMwが10000以上であるのが望ましい。

#### 【0064】

【表4】

表4 トナーの評価結果

	ブレンド比率	トナー T <sub>g</sub>	トナー 粒径	微粉 含有量	定着性	OD	ブロッ キング性
実施例 8	(a)-4 : (b)-2 50 : 50	58℃	7.2 μm	3%	95%	1.34	0%
実施例 9	(a)-2 : (b)-2 50 : 50	56	9.2	0	95	1.31	0
実施例 10	(a)-3 : (b)-2 50 : 50	60	8.2	2	100	1.35	0
実施例 11	(a)-3 : (b)-3 50 : 50	62	8.5	1	90	1.38	0
実施例 12	(a)-3 : (b)-2 70 : 30	62	7.6	3	100	1.30	0
実施例 13	(a)-3 : (b)-2 20 : 80	55	10.1	0	100	1.34	5
比較例 3	(a)-1 : (b)-2 50 : 50	58	13.1	0	95	1.32	0
比較例 4	(a)-5 : (b)-2 50 : 50	56	6.1	18	100	0.85	0
比較例 5	(a)-3 : (b)-1 50 : 50	53	8.1	1	100	1.15	15
比較例 6	(a)-3 : (b)-4 50 : 50	63	9.3	0	60	1.36	0
比較例 7	(a)-3 100	66	7.2	8	95	1.15	0
比較例 8	(b)-2 100	52	10.4	0	100	1.37	35

## 【0065】

【発明の効果】以上の通り、本発明のフラッシュ定着用トナーは、光閃光型定着装置を備えた電子写真装置の現像剤として有用であり、優れたフラッシュ定着性、優れた

30

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のバインダ樹脂ブレンドの概念図。

【図2】実施例で得られたトナーの水添樹脂添加量と平均粒径および微粉含有量との関係を示すグラフ。

【図3】実施例で得られたトナーのピーク分子量とT<sub>g</sub>および定着率との関係を示すグラフ。

【図4】実施例で得られたトナーの重量平均分子量と光学画像濃度および定着率との関係を示すグラフ。

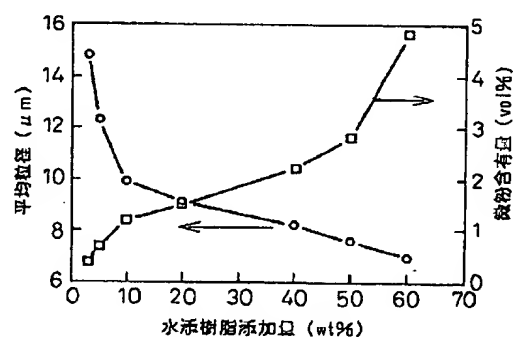
【図5】実施例で得られたトナーの水添樹脂含有量とトナー粉碎性との関係を示すグラフ。

【図6】実施例で得られたトナーの直鎖ポリエステル樹脂および架橋ポリエステル樹脂の混合比率とトナー粉碎性との関係を示すグラフ。

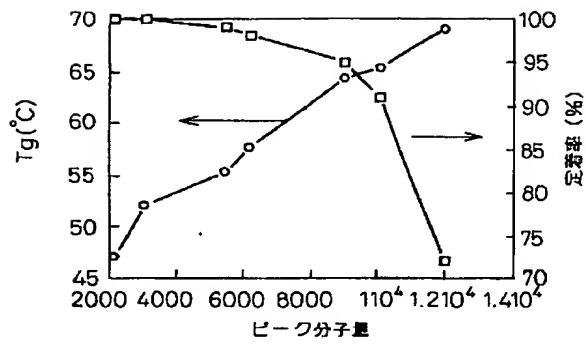
【図1】



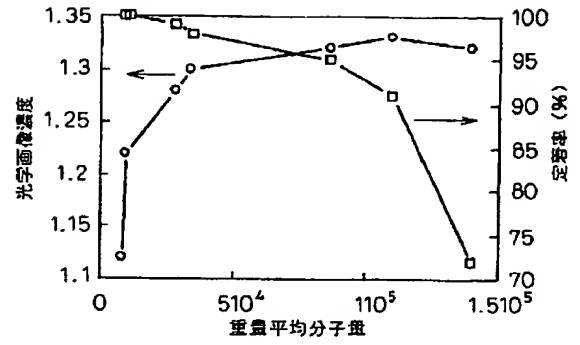
【図2】



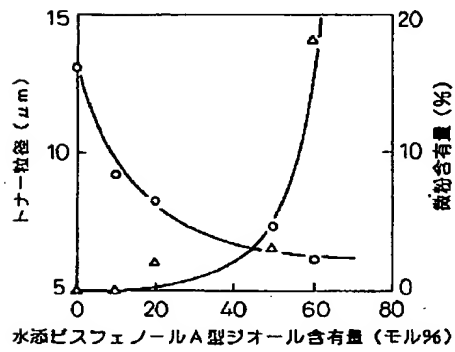
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【図 6】

